

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-011403

(43)Date of publication of application : 13.01.1995

(51)Int. Cl.

C22F 1/10

C22C 19/05

(21)Application number : 05-158975

(71)Applicant : SUMITOMO METAL IND LTD

(22)Date of filing : 29.06.1993

(72)Inventor : IGARASHI MASAOKI
UEDA MASAKATSU

(54) PRODUCTION OF NI-BASE ALLOY HAVING INTERGRANULAR FRACTURE RESISTANCE

(57)Abstract:

PURPOSE: To produce an Ni-base alloy excellent in intergranular fracture resistance under a sour gas environment by subjecting an alloy, having a specific composition consisting of Cr, Mo, Nb, Fe, Ni, and B, to specified heat treatment and plastic working, respectively, and precipitating a carbon boride.

CONSTITUTION: An alloy, having a composition consisting of, by weight, 12.0-25.0% Cr, 11.0-20.0% Mo, 4.0-7.0% Nb, 5.0-20.0% Fe, 50.0-60.0% Ni, and 0.001-0.10% B, is held at 1000-1300°C for 1-200hr. This alloy is subjected to plastic working at 900-1300°C at $\geq 10\%$ reduction of area once or more and then held at 900-1250°C for 1min-100hr.

Subsequently, the alloy is cooled down to room temp. at a velocity not lower than air cooling velocity and reheated and held at 600-800°C for 1-200hr to undergo aging. By this method, an M₆(B,C) type carbon boride of $\leq 40\mu\text{m}$ diameter is precipitated in the grain boundary, and the highly corrosion resistant Ni-base alloy for oil well member, having high strength and superior stress corrosion cracking resistance and hydrogen cracking resistance even under the sour gas environment containing S as simple substance, can be obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

DERWENT- 1995-085815

ACC-NO:

DERWENT- 199512

WEEK:

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Mfr. of nickel@-base alloy having resistance to
intergranular fracture - comprising heating alloy contg.
chromium@, molybdenum@, niobium@, iron@, nickel@ and boron
and plastic working

PATENT-ASSIGNEE: SUMITOMO METAL IND LTD[SUMQ]

PRIORITY-DATA: 1993JP-0158975 (June 29, 1993)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07011403	A January 13, 1995	N/A	011	C22F 001/10

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP07011403A	N/A	1993JP-0158975	June 29, 1993

INT-CL (IPC): C22C019/05, C22F001/10

ABSTRACTED-PUB-NO: JP07011403A

BASIC-ABSTRACT:

The Ni-base alloy is made by heatedly holding a Ni-alloy contg.
specified amt. of Cr, Mo, Nb, Fe, Ni and B at 1000-1300 deg.C for 1-
200 hrs., once or twice plastic working the alloy at 900-1300 deg.C
with a draft of at least 10%, holding it at 900-1250 deg.C for one
min. to 100 hrs., cooling it to room temp. with a rate higher than
that of air cooling and ageing it at 600-800 deg.C for 1-200 hrs.

USE - For members for oil wells.

CHOSEN- Dwg.1/6

DRAWING:

TITLE- MANUFACTURE NICKEL@ BASE ALLOY RESISTANCE INTERGRANULAR
TERMS: FRACTURE COMPRISE HEAT ALLOY CONTAIN CHROMIUM@ MOLYBDENUM@
IRON@ NICKEL@ BORON PLASTIC WORK

DERWENT-CLASS: H01 M21 M26

CPI-CODES: H01-B03C; M26-B08; M29-A; M29-C;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1995-039231

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 許出願公開番号

特開平7-11403

(43)公開日 平成7年(1995)1月13日

(51)Int.Cl. ^a	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 F 1/10		H		
C 2 2 C 19/05		E		

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 11 頁)

(21)出願番号 特願平5-158975

(22)出願日 平成5年(1993)6月29日

(71)出願人 000002118

住友金属工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72)発明者 五十嵐 正晃

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

(72)発明者 植田 昌克

大阪市中央区北浜4丁目5番33号 住友金属工業株式会社内

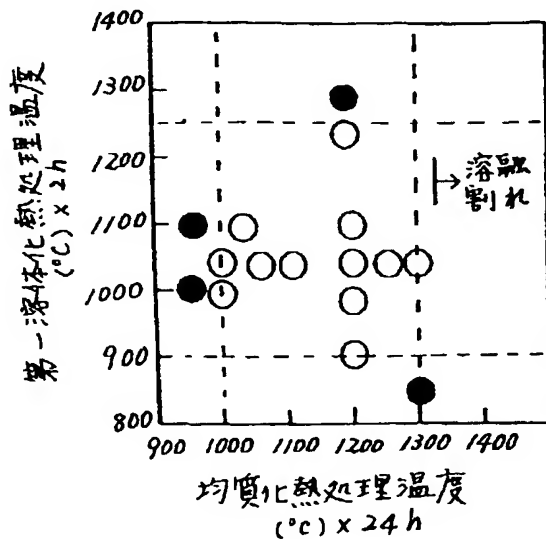
(74)代理人 弁理士 広瀬 章一

(54)【発明の名称】 耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】サワーガス ($H_2S-CO_2-Cl^-$) 環境の中で、硫黄 (S) が単体として混入した環境においても、高強度 (0.2%耐力 (室温) $>91 kgf/mm^2$) で、且つ良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する、油井用部材 (特に抗口、抗底部材) に用いられる高耐食性Ni基合金の製造方法を提供する。

【構成】Cr, Mo, Nb, Fe, Ni, Bを特定したNi合金を、1000~1300℃の温度範囲で、1~200時間加熱保持後、900~1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、900~1250℃の温度範囲で1分~100時間保持後、空冷よりも速い速度で室温まで冷却し、次いで再加熱して600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部にM₆ (B, C) 型の炭化物を析出させることを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 重量%で、

Cr: 12.0~25.0%、Mo: 11.0~20.0%、Nb: 4.0~7.0%、

Fe: 5.0~20.0%、Ni: 50.0~60.0%、B: 0.001~0.10%

からなる組成の合金を、1000~1300℃の温度範囲で1~200時間加熱保持後、900~1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、900~1250℃の温度範囲で1分~100時間保持後、空冷よりも速い速度で室温まで冷却し、次いで再加熱して600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に M_6 (B, C)型の炭化物を析出させることを特徴とする、サワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法。

【請求項2】 請求項1記載の組成の合金を、1000~1300℃の温度範囲で1~200時間加熱保持後、900~1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、980~1050℃で1分~20時間保持後、900~1050℃の範囲で断面減少率20%以上の塑性加工を加え、さらに900~1050℃の温度範囲で1分~100時間保持後、空冷よりも速い速度で室温まで冷却し、次いで再加熱して600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に平均結晶粒径40 μ m以下でかつ M_6 (B, C)型の炭化物を析出させることを特徴とする、サワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法。

【請求項3】 請求項1記載の組成の合金を、1000~1300℃の温度範囲で1~200時間加熱保持後、900~1300℃の温度範囲で断面減少率10%以上の塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、900~980℃で20~100時間加熱保持後、900~1050℃の範囲で断面減少率20%以上の塑性加工を加え、さらに900~1050℃の温度範囲で1分~100時間保持後、空冷よりも速い速度で室温まで冷却し、次いで再加熱して600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に平均結晶粒径20 μ m以下でかつ M_6 (B, C)型の炭化物を析出させることを特徴とするサワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有するNi基合金の製造方法。

【請求項4】 前記合金組成がさらに、W: 0.5~10.0%、但し、 $11.0 \leq Mo + 1/2W \leq 20.0$ を含む請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】 前記合金組成がさらに、Ti: 0.50~2.0%を含む請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 前記合金組成がさらにCa: 0.001~0.010%および/またはNb: 0.001~0.010%を含む請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 前記合金組成がさらに、Hf: 0.10~1.0%、Zr: 0.01~0.50%、およびTa: 0.10~1.0%から成る群から選んだ少なくとも1種を含む請求項1ないし6

のいずれかに記載の方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、サワーガス($H_2S-CO_2-Cl^-$)環境、特に硫黄(S)が単体として混入した環境において、良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する、油井用部材(特に、抗口、抗底部材)に用いられる高耐食性Ni基合金の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、油井の深井戸化およびサワーガス環境下での掘井が要求されてきており、高強度、高耐食性を有するNi基合金等がそのような用途に適用されている。これらNi基合金の耐食性能は、特にCr、Mo、W等の含有量によって一般的に向上するため、それらを考慮しながら、対象となる腐食環境に適した合金成分系が選択されている。

【0003】さらに強度については、0.2%耐力(室温)にて77kgf/mm²以上、あるいは91kgf/mm²以上の高強度が要求される場合が多い。したがって、これら合金成分系に対してチュービング、ケーシング、ライナ等の管状部材については冷間加工にて高強度化を図り、一方、冷間加工の困難な特殊形状あるいは厚肉の抗口、抗底部材等には γ' あるいは γ'' 等の金属間化合物の析出硬化を利用して高強度化を図っている。

【0004】ところで、最近の油井開発では、従来のサワーガス($H_2S-CO_2-Cl^-$)にとどまらず、さらに硫黄(S)が単体として混入する環境に対しても良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する材料の開発が強く望まれており、新たな耐食性材料がいくつか提案されている(例えば特開昭63-137133号公報)。

【0005】しかしながら、深井戸化の要求はさらに進み、0.2%耐力(室温)にて91kgf/mm²以上の高強度が安定して得られる材料へのニーズが高まってきた。加えてこれまでの長時間浸漬による耐食性試験だけでなく、腐食性溶液中において一定歪み速度で引張試験をする腐食試験が導入されるに至り、静的な耐食性能ばかりか動的な性能まで同時に満足する材料への要求が新たに出てきた。

【0006】ところがこれまでの合金では必ずしもこの両者を満足する性能が安定して得られず、その典型的な特徴として、特に高強度材では粒界破壊を伴って、環境脆化する。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、腐食環境下、特にサワーガス($H_2S-CO_2-Cl^-$)環境の中でも硫黄(S)が単体として混入した環境においても、高強度(0.2%耐力(室温)>91kgf/mm²)で、且つ良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する、油井用部材(特に抗口、抗底部材)に用いられる高耐食性Ni基合金を製造する方法を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような腐食環境における耐食性能と合金成分系、さらにミクロ組織との対応を詳細に検討した結果、高強度材においては当該環境中における腐食が粒界破壊型であること、この粒界破壊には M_6C (M : Mo を主体とするが一部Cr、Feを含む)型の炭化物の粒界析出が関与していることを明らかにした。

【0009】すなわち、 M_6C 型炭化物の粒界析出は次の2点によって、当該環境下でのNi基合金の耐食性能を劣化させる：

(1) M_6C 炭化物には合金マトリックス中よりも多量のMoを含有するため、炭化物の周囲には拡散によってMo濃度の減損領域が形成される。このMo濃度の低い部分は他よりも当該環境中における耐食性が十分でなく、局部腐食を助長する。

【0010】(2) M_6C 型炭化物は合金マトリックスと非整合界面を有し、外部応力あるいは残留応力等の内部応力が加わると、その部分で変形の不連続が生じ、応力が集中する。これは非整合界面において粒界破壊を引き起こし、応力腐食割れ(SCC)を助長する。特に、動的腐食を著しく促進し、材料の腐食性能を劣化させる。

【0011】以上の知見を基にさらに研究を進めた結果、所定の合金成分系の選択とB(ボロン)の添加により、粒界炭化物の析出形態が変化し、 M_6C 型炭化物に代わって極めて微細な $M_6(B, C)$ 型の炭化物が合金マトリックスと整合析出し、当該環境中においても粒界破壊を抑制して良好な耐食性能を示す材料の得られることを明らかにした。

【0012】すなわち、B添加により、 $M_6(B, C)$ 型の炭化物が粒界に微細に整合析出することから、上記(2)の非整合界面における応力集中が抑制され、非整合界面においても粒界破壊を伴った応力腐食割れ(SCC)を助長しない。特に動的腐食に対する抵抗を著しく高める。また、Bに変形の連続性を促進する効果があることから、前記のような腐食環境中における局部腐食の原因とならないためである。

【0013】すなわち、本発明はそのような知見に基づいて完成されたもので、その要旨とするところは、重量%で、
Cr: 12.0~25.0%、Mo: 11.0~20.0%、Nb: 4.0~7.0%、
Fe: 5.0~20.0%、Ni: 50.0~60.0%、B: 0.001~0.10%
あるいはさらに次の少なくとも1群から選んだ少なくとも1種

①W: 0.5~10.0%、但し $11.0 \leq Mo + 1/2W \leq 20.0\%$ 、

②Ti: 0.50~2.0%、

③Ca: 0.001~0.010%および/またはMg: 0.001~0.010%、

④Hf: 0.10~1.0%、Zr: 0.01~0.50%、およびTa: 0.10~1.0%から成る群から選んだ少なくとも1種、
からなる組成の合金を、1000~1300℃の温度範囲で1~200時間加熱保持して均質化処理を行った後、900~1300℃の温度範囲で、断面減少率10%以上の第一熱間塑性加工を1回もしくは2回以上施してから、第一溶体化熱処理として900~1250℃の温度範囲で1分~100時間保持後、空冷よりも速い速度で室温まで冷却し、次いで再加熱して600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に $M_6(B, C)$ 型の炭化物を析出させることを特徴とするサワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有する耐応力腐食割れ性並びに耐水素割れ性に優れたNi基合金の製造方法である。

【0014】別の態様によれば、第一溶体化熱処理を900~1050℃で1分~20時間行い、次いで第二熱間塑性加工を900~1050℃で断面減少率20%以上で行い、さらに第二溶体化熱処理として900~1050℃で1分~100時間保持するようにしてもよい。その後に行う冷却、時効処理は上述の場合と同じである。平均粒径 $40\mu m$ 以下の微細組織が得られる。

【0015】さらに別の態様によれば、第一溶体化熱処理は、900~980℃、20~100時間行い、次いで第二熱間塑性加工として900~1050℃で20%以上の塑性加工を行ってもよい。第二溶体化熱処理は900~1050℃で1分~100時間行う。以後の処理は前述のそれと同じである。平均粒径 $20\mu m$ 以下の微細組織が得られる。

【0016】本発明にかかる方法によってNi基合金厚肉管を製造する具体的な態様にあつては、先ず、前述と同一の組成の合金に均質化処理を行ってから、同様に900~1300℃の温度範囲で熱間塑性加工によって中実ピレットを作製し、中心部に孔開け後、1000~1200℃の範囲で断面減少率20%以上の塑性変形を加え、さらに900~1050℃の温度範囲で1分~100時間保持後、空冷よりも速い速度で室温まで冷却し、次いで再加熱して時効温度600~800℃で1~200時間保持することによって時効処理を行い、粒界部に $M_6(B, C)$ 型の炭化物を析出させることを特徴とするサワーガス環境下で優れた耐粒界破壊性を有する耐応力腐食割れ性並びに耐水素割れ性に優れたNi基合金厚肉管を製造するのである。

【0017】かくして、本発明によれば、腐食環境下、特にサワーガス(H_2S - CO_2 - Cl^-)環境の中でも硫酸(S)が単体として混入した環境においても、高強度(0.2%耐力(室温) $>91kgf/mm^2$)で、かつ良好な耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を有する、油井用部材(特に抗口、抗底部材)に用いられる高耐食性Ni基合金が得られる。

【0018】

【作用】次に、本発明においてNi基合金の成分組成を上述のごとく限定する理由を説明する。

50 【0019】Cr:Crは、Mo、Ni、Fe等と共に、 γ' 、 γ''

5

相の析出硬化のためのオーステナイトマトリックスを構成する。従来のサワーガス環境では特に高温での耐食性に有効とされていたが、当該環境ではMo、Ni等とのバランスで耐食性皮膜に寄与する。このためにはCr \geq 12.0%は必要であるが、組織安定性の観点からCr \leq 25.0%とした。

【0020】Mo:Moは当該環境において耐食性皮膜を形成させるために不可欠な元素であり、250℃以上のサワーガス(H₂S-CO₂-Cl⁻)環境中でも硫黄(S)が単体として混入した環境においては、Mo \geq 11.0%必要である。しかしながら、多量添加は γ' 、 γ'' 相析出の妨げとなるシグマ相、Laves相等が析出し易くなり、かつ加工性を低下させるのでMo \leq 20.0%とする。

【0021】Nb:Nbは本合金系の強度を支配する γ'' -Ni₃Nb(DO₂₂型規則構造)の析出に必須である上、当該環境における耐応力腐食割れ性および耐水素割れ性を著しく高める。所定の強度(0.2%耐力:室温) \geq 91kgf/cm²を得るためにはNb \geq 4.0%必要だが、多量添加はLaves相の生成等好ましくない第2相を析出するためNb \leq 7.0%とする。

【0022】Fe:Feは γ' 、 γ'' 相の析出硬化能の向上には不可欠な元素である。そのためにはFe \geq 5.0%必要であるが、他成分の添加量とのバランスを考慮してFe \leq 20.0%とする。

【0023】Ni:Niは γ' 、 γ'' 相の析出硬化に不可欠な元素であるが、当該環境における耐食性皮膜の強化にも重要な役割を果たす。そのためにはNi \geq 50.0%必要だが、他成分の添加量とのバランスと、耐水素割れ性の観点とから、Ni \leq 60.0%とする。

【0024】B:Bは本発明において粒界部にM₆(B, C)型の炭化物を析出させるために不可欠の元素である。従来は熱間加工性の向上や高温強度の上昇に有効とされてきた元素だが、耐食性に関してはその効果は明らかでなかった。本発明合金系では粒界部にM₆(B, C)型の炭化物を析出させることによって、非整合界面での応力集中を抑制し、粒界破壊を抑え、その結果、当該環境中における耐応力腐食割れ性ならびに耐水素割れ性を著しく向上させる効果がある。このためにはB \geq 0.001%必要だが多量添加により低融点の共晶を形成し、熱間加工性を低下させるのでその上限をB \leq 0.10%とする。本発明

【0025】W:WはMoと同様な働きをすると一般的に考えられてきたが、当該環境下では0.5%以上配合することでさらに耐局部腐食性を著しく向上させることが判明した。しかしながら、多量添加は熱間加工性を低下させるのでW \leq 10.0%、また11.0% \leq Mo+1/2W \leq 20.0%とする。

【0026】Ti:Tiは多量添加により腐食性能を劣化させる γ' 相を析出させるため、従来合金では必要以上に

6

添加するのは避けるべきであった。しかし、 γ' 相は γ'' 相の析出硬化を促進するため強度上昇には寄与する。さらに本合金系ではM₆(B, C)の粒界析出により耐食性能が向上するため、必要により、0.50%以上、積極的に添加してもよいことが明らかとなった。しかしながら、多量添加は不要でTi \leq 2.0%とする。

【0027】Ca、Mg:CaおよびMgは、熱間加工性を向上させるために必要に応じて添加すればよく、特に厚肉材の加工が必要な場合にはその積極的な添加が望まれる。Ca:0.001~0.010%およびMg:0.001~0.010%の1種または2種を添加することによってその効果が発揮される。

【0028】Hf、Zr、Ta:これらの元素は切削性を向上させるために必要に応じて添加すればよく、特に厚肉材の加工が必要な場合にはその積極的な添加が望まれる。Hf:0.10~1.0%、Zr:0.01~0.50%、Ta:0.10~1.0%の少なくとも1種の添加によってその効果が発揮される。

【0029】なお、本発明においては不可避不純物として通常Ni基合金に含まれるC、Si、Mn、P、S、N等については規定していないが、それぞれ0.07%、0.30%、2.0%、0.020%、0.010%、0.050%までは含有しても差し支えない。また、Alは脱酸剤として0.30%程度まで含有しても差し支えない。次に、本発明における製造工程についてその限定理由を説明する。

【0030】〔溶製工程〕本発明において溶製工程は可及的に清浄であってマクロ偏析が可及的に少ない合金が得られれば特に制限はないが、一般には、例えば真空誘導溶解によって一次溶製後、そのまま、もしくはESR(Electro-Slag Remelting)またはVAR(Vacuum Arc Remelting)にて二次溶解後、インゴットとするのである。

【0031】本発明において真空誘導溶解を基本としている点は、合金の清浄度を高める目的であり、酸素含有量が数百ppm(\leq 0.020%)以下に抑制可能ならば大気炉にて溶解した一次インゴットを用いても性能の劣化は顕著でない。またVARおよびESRの二次溶解はインゴットのマクロ偏析を低減するのが目的であり、一次インゴットにて十分に冷却が早く、偏析が顕著でない場合はこれらの二次溶解を必要としない場合もある。

【0032】〔均質化处理〕得られたインゴットの熱間塑性加工に先立ち、ミクロ偏析を低減して組織を均一化することによって加工時の割れを防止するために、均質化処理を行う。本発明合金にあってはNb、Mo、W、Cr等の濃厚偏析に伴ってCr₂Nb型を基本とするLaves相なる金属間化合物が凝固時のミクロ偏析に伴って生成する。この相は極めて脆く、熱間塑性変形時に割れの起点となるため、熱処理によって拡散・消失させる必要がある。

【0033】そのためにはNbやMo等の合金元素の拡散速度が大きい融点直下のできるだけ高温で長時間熱処理を行うことが望ましいが、一方、そのような高温長時間加

熱はマイクロ偏析の無い部分での結晶粒の粗大化を招くため、かえって加工性を低下させる悪影響をもたらす場合があることと高温長時間の熱処理は製造コストを大幅に上昇させることから、経済性も考慮して、温度は1000～1300℃で、時間は1～200時間とした。

【0034】【第一熱間塑性加工】熱間塑性加工の条件は、加工法が決まれば、①加熱温度、②加工温度範囲、③加工速度（歪み速度）、④加工量（歪み量）によって決定される。本発明では中実製品の加工法として通常の鍛造（プレスおよびハンマー型）、高速鍛造（4面ハンマー）および押出しプレスの3種類を基本として選定した。

【0035】まず、通常の鍛造では、凝固組織の不均一を解消し、結晶粒の等軸化を促進する作用を有する。そのためには断面減少率で10%以上の変形が必要である。加熱温度は先の熱処理と同程度でよいが、溶融割れ防止のため加工温度は融点を越えることなく（1300℃）、かつ高温変形能が良好な900℃以上とする必要がある。

【0036】加工（歪み）速度はいわゆるプレス・ハンマーによる変形速度で $1 \sim 10^{-3}$ (1/sec) 程度で行う。これよりも遅い速度では材料の温度低下が著しく、またこれよりも速い速度では材料の延性が十分でなくなる。

【0037】押出しプレスでは通常の鍛造に比べて加工（歪み）速度が大きいが、材料が圧縮応力を受けるため、溶融割れを除けば鍛造時のような加工割れは発生しない。加熱温度・加工温度範囲は鍛造と同様でよいが、加工（歪み）量をきわめて大きく取れる利点がある。

【0038】高速鍛造では通常の鍛造に比べて加工（歪み）速度が大きく、かつ4方向から変形を受けるため、押出し加工と同様に材料の加工割れが発生しにくい利点がある。さらに最大の特徴は加工発熱によって材料の温度が低下しないため、いわゆる恒温鍛造と同様な作用も有する。

【0039】【第一溶体化熱処理】熱間加工後に冷却に先立って900～1250℃に1分～100時間保持する。これはその後の時効処理によって Ni_3Nb を主体とする強化相 γ'' を有効に析出させるために、いったんNbを固溶させる目的と、第二熱間塑性加工時に結晶粒径を微細化させる前処理として一時的に γ'' 相の安定相である δ 相を析出させるために行うのであって、次に第二熱間塑性加工を行う場合にはその処理条件は次の二つに分けられる。

(i) 980～1050℃×1分～20時間（Nb固溶化処理）

(ii) 900～980℃×20～100時間（ δ 相析出処理）。

【0040】【第二熱間塑性加工条件】本発明にあっては、上記の第一熱間塑性加工を行ってから、さらに必要に応じて、上述の第一溶体化熱処理を行ってから、断面減少率20%以上の塑性加工を施す。特に、加熱温度を980℃以上1050℃以下、保持時間を1分～20時間とすることによって結晶粒の粗大化しない範囲で動的再結晶を促進し、微細な結晶粒（平均結晶粒径 $\leq 40\mu\text{m}$ ）が得ら

れる。

【0041】一方、高速鍛造前に900～980℃の温度範囲で20～100時間加熱保持することによって、 Ni_3Nb を主体とする δ 相が粒界・双晶界面等へ微細に多量析出し、その後高速鍛造することによって超塑性変形が実現して結晶粒の超微細化（平均結晶粒径 $\leq 20\mu\text{m}$ ）が得られる。

【0042】この場合の熱間加工も先の熱間加工と同様にして行えばよいが、断面減少率としては20%以上とする。後述する第二溶体化熱処理と組み合わせることによってさらに組織の微細化が可能となる。

【0043】【第二溶体化熱処理】第二熱間塑性加工を行ってから、900～1050℃で1分～100時間加熱する溶体化処理を行う。これは前述の第一溶体化熱処理と同様の目的で行うものであり、この場合には加熱温度の上限は結晶粒の粗大化しない1050℃である。

【0044】【冷却処理】溶体化熱処理を行ってからは空冷以上の早い冷却速度で室温にまで冷却する。これはその後の時効処理によって析出する γ'' 相をより有効に析出させるのに他の析出相を抑制するためであって、その限りにおいては冷却速度は制限されない。

【0045】【時効処理】本発明における最大の特徴は Nb （B、C）炭化物を粒界に析出させることである。その効果的析出のためには上記の加工法に加えて、一旦 Nb （B、C）析出の妨げとなる他の炭化物や金属間化合物を溶体化するために900～1250℃で1分～100時間保持後、空冷よりも速い速度で室温まで冷却し、次いで再加熱して時効温度600～800℃で γ'' - Ni_3Nb （ DO_{22} 型規則構造）の析出に必要な時効温度範囲内に1～200時間保持する。

【0046】この時効処理は1回もしくは異なる温度で2回以上行ってもよい。但し、溶体化処理後時効に至るまでの間に、材料が時効温度より低温にまで急冷されることが不可欠である。

【0047】かくして、本発明によれば、従来見られなかったほどの優れた耐粒界破壊性を発揮するNi基合金が得られる。次に、本発明の作用効果を実施例に関連させてさらに具体的に説明する。

【0048】

【実施例】表1に示す化学組成を有する各合金を150kgあるいは3tonの真空誘導溶解炉にて溶製（VIM）し、前者ではVARにて直径150mmの丸インゴットに、後者ではESRおよびVARにてそれぞれ直径360mm、500mmの丸インゴットに再溶製した。

【0049】試験材の試作方法の代表例を下記に示す。なお、試験条件についても下記に併せて示す。さらに試験結果を表2に示す。

【0050】製造法1

VIM(150kg)→VAR(150φ)→均質化処理(1200℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1120℃×4h加熱、1120～900℃で75

φまで)→溶体化熱処理(1040℃×2h, WQ)→時効(700℃×8h→FC→620℃×8h, AC)。

【0051】製造法2(均質化処理と塑性加工を2回繰り返す例)

VIM(3 ton)→VAR(500φ)→均質化処理(1200℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160~900℃で450φまで)→均質化熱処理(1200℃×48h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160~900℃で200φまで)→溶体化熱処理(1080℃×4h, WQ)→時効(700℃×8h→FC→620℃×8h, AC)。

【0052】製造法3(均質化処理と塑性加工を3回繰り返す例)

VIM(3 ton)→VAR(500φ)→均質化処理(1200℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160~900℃で450φまで)→均質化熱処理(1200℃×48h)→AC→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160~900℃で300φまで)→均質化熱処理(1200℃×24h)→AC→据込鍛造(1160℃×4h加熱、1160~900℃で450φまで)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160~900℃で200φまで)→AC→溶体化熱処理(1080℃×4h, WQ)→時効(700℃×8h→FC→620℃×8h, AC)。

【0053】製造法4(塑性加工として、孔開け後に、孔広げ、押出し加工を行う例)

VIM(3 ton)→ESR(360φ)→均質化処理(1200℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1120℃×4h加熱、1120~900℃で300φまで)→孔開け機械加工(外形300φ、内径60φ)→熱間孔広げ加工(1120℃加熱、外形300φ、内径154φまで)→熱間押出(1120℃加熱、外形200φ、内径150φまで)→溶体化熱処理(1040℃×2h, WQ)→時効(700℃×8h→FC→620℃×8h, AC)。

【0054】製造法5(塑性加工と溶体化処理とを繰り返す例)

VIM(3 ton)→VAR(500φ)→均質化処理(1120℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160~900℃で450φまで)→均質化熱処理(1200℃×48h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160~900℃で300φまで)→溶体化熱処理(1000℃×8h)→(AC)→高速度鍛造(1000~900℃で200φまで)→溶体化熱処理(1000℃×1h, WQ)

→時効(700℃×8h→FC→620℃×8h, AC)。

【0055】製造法6(塑性加工と溶体化処理とを繰り返す例、最初の溶体化処理を低温長時間行う例)

VIM(3 ton)→VAR(500φ)→均質化処理(1120℃×24h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×8h加熱、1160~900℃で450φまで)→均質化熱処理(1200℃×48h)→(AC)→熱間鍛造(1160℃×4h加熱、1160~900℃で300φまで)→溶体化熱処理(950℃×20h)→(AC)→高速度鍛造(1000~900℃で200φまで)→溶体化熱処理(1000℃×1h, WQ)→時効(700℃×8h→FC→620℃×8h, AC)。

【0056】【各試験条件】

①引張試験

温度 : 室温

試験片 : 6.0 mmφ×GL=30mm

歪速度 : $1.0 \times 10^{-3} s^{-1}$

試験項目 : 0.2%耐力、伸び、絞り。

【0057】②動的応力腐食割れ試験

溶液 : ①大気

②5%NaCl-1.5g/l S

20 7atmH₂S-20atmCO₂

温度 : 250℃

試験片 : 4.0 mmφ×GL=20mm

歪速度 : $1.0 \times 10^{-6} s^{-1}$

試験項目 : 破断時間、絞り(大気中での値との比で評価)。

【0058】③水素割れ試験

NACE条件 : 5%NaCl-0.5%CH₃COOH

1atmH₂S、25℃

試験片 : 2t×10w×75l(mm)-R0.25Uノッチ付

30 炭素鋼カップリング

付加応力 : 1.0 σ_y

浸漬時間 : 1000h。

【0059】表2および表3に示すように本発明では所定の強度、すなわち0.2%耐力(室温)にて91kgf/mm²以上と、優れた耐応力腐食割れ性と耐水素割れ性が得られた。

【0060】

【表1】

11																		12																	
No.	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	Fe	Nb	W	Ti	Al	B	Ca	Mg	Hf	Zr	Ta																		
1	0.003	0.02	0.01	20.3	11.2	57.2	Bal.	4.67	—	—	—	0.0058	—	—	—	—	—																		
2	0.003	0.02	0.01	20.1	11.3	56.3	Bal.	4.74	—	—	—	0.0043	—	—	—	—	—																		
3	0.003	0.03	0.01	18.0	11.5	58.5	Bal.	4.65	—	—	—	0.0021	—	—	—	—	—																		
4	0.004	0.03	0.01	17.9	12.6	55.3	Bal.	4.93	—	—	0.11	0.0033	—	0.0100	—	—	—																		
5	0.005	0.15	0.02	18.1	11.2	56.1	Bal.	4.62	—	—	—	0.0084	0.0050	—	—	—	—																		
6	0.003	0.03	0.01	15.7	13.3	58.8	Bal.	4.97	1.01	—	—	0.0022	0.0020	—	—	0.08	—																		
7	0.002	0.05	0.01	15.6	12.4	56.8	Bal.	5.01	—	—	—	0.0036	—	0.0015	0.34	—	—																		
8	0.021	0.04	0.01	15.3	12.6	58.9	Bal.	5.24	—	—	0.21	0.0012	—	—	—	—	—																		
9	0.003	0.04	0.01	15.2	11.5	55.2	Bal.	4.88	2.12	1.12	—	0.0034	—	0.0010	—	—	0.21																		
10	0.003	0.04	0.01	15.5	11.5	57.1	Bal.	4.36	3.02	1.50	—	0.0026	—	—	—	—	—																		
11	0.002	0.05	0.02	23.4	11.2	52.2	Bal.	4.80	—	0.70	0.08	0.0033	—	—	0.21	—	—																		
12	0.002	0.02	0.01	16.4	11.3	57.5	Bal.	5.74	2.43	0.75	0.07	0.0320	—	0.0020	—	0.13	—																		
13	0.007	0.02	0.01	15.1	12.8	55.2	Bal.	5.10	1.87	0.94	0.14	0.0023	0.0020	—	—	—	0.37																		
14	0.034	0.02	0.01	15.3	13.6	54.3	Bal.	4.74	1.66	0.80	0.09	0.0055	—	—	—	—	—																		
15	0.002	0.01	0.01	16.1	11.5	53.9	Bal.	6.66	—	—	0.07	0.0027	—	—	—	—	—																		
16	0.001	0.01	0.02	16.4	11.4	52.9	Bal.	5.59	1.21	—	0.08	0.0035	—	—	—	—	—																		
17	0.004	0.02	0.01	17.8	11.8	57.6	Bal.	4.85	0.75	—	0.08	0.0052	—	—	—	—	—																		
18	0.003	0.01	0.02	17.2	12.7	53.1	Bal.	4.99	1.21	0.88	0.08	0.0021	—	—	—	—	—																		
19	0.002	0.01	0.01	16.6	12.1	55.3	Bal.	4.92	—	0.68	0.09	0.0037	—	—	—	—	—																		
20	0.002	0.01	0.02	14.4	12.0	55.2	Bal.	5.13	1.11	0.70	0.07	0.0250	—	—	—	—	—																		
21	0.001	0.09	0.01	21.3	8.21	57.2	Bal.	3.52	—	1.33	0.08	—	—	—	—	—	—																		
22	0.003	0.13	0.68	20.6	9.18	59.4	Bal.	3.28	—	1.51	0.08	—	—	—	—	—	—																		
23	0.003	0.07	0.65	21.1	8.20	62.9	Bal.	3.65	—	<0.01	0.08	—	—	—	—	—	—																		
24	0.024	0.02	0.01	19.0	3.10	50.3	Bal.	5.10	—	1.06	0.42	—	—	—	—	—	—																		
25	0.002	0.04	0.02	21.8	3.01	42.1	Bal.	<0.01	—	2.40	0.30	—	—	—	—	—	—																		
26	0.070	0.12	0.01	15.8	10.1	55.8	Bal.	4.56	—	0.01	0.10	—	—	—	—	—	—																		
27	0.002	0.22	0.01	18.6	10.8	58.5	Bal.	5.00	—	—	0.07	—	—	—	—	—	—																		
28	0.002	0.09	0.06	13.6	12.6	52.2	Bal.	4.75	—	0.33	0.05	—	—	—	—	—	—																		

(注) † : 不可測の不純物、Fe: 6.5~12.4%

【0061】

* * 【表2】

13

14

No.		製造方法	粒界炭化物 の種類	機 械 的 性 質			耐 食 性 *)	
				0.2 %耐力 (kgf/mm ²)	伸 び (%)	絞 り (%)	耐動的応力 腐食割れ性	耐水素 割れ性
1	本 発 明 例	製造法 1	M _s (B, C)	98	28	49	○	○
2		" 2	M _s (B, C)	99	27	48	○	○
3		" 3	M _s (B, C)	99	26	48	○	○
4		" 4	M _s (B, C)	98	28	51	○	○
5		" 5	M _s (B, C)	96	28	50	○	○
6		" 6	M _s (B, C)	95	27	51	○	○
7		" 1	M _s (B, C)	96	26	51	○	○
8		" 1	M _s (B, C)	112	19	42	○	○
9		" 1	M _s (B, C)	117	18	42	○	○
10		" 1	M _s (B, C)	121	18	42	○	○

*) 耐動的応力腐食割れ性は破断時間と伸び・絞りのすべてが環境中／大気中の比が0.8 以上の場合○、そうでない場合×。
耐水素割れ性は浸流試験後の割れ有無にてそれぞれ○、×。

【0062】

* * 【表3】

15

16

No.		製造方法	粒界炭化物の種類	機械的性質			耐食性*)	
				0.2%耐力 (kgf/mm ²)	伸び (%)	絞り (%)	耐動的応力 腐食割れ性	耐水素 割れ性
11	本 発 明 例	製造法4	M ₆ (B, C)	108	21	41	○	○
12		" 4	M ₆ (B, C)	111	20	42	○	○
13		" 4	M ₆ (B, C)	102	24	41	○	○
14		" 4	M ₆ (B, C)	105	21	41	○	○
15		" 4	M ₆ (B, C)	126	16	40	○	○
16		" 5	M ₆ (B, C)	104	21	41	○	○
17		" 5	M ₆ (B, C)	102	22	47	○	○
18		" 5	M ₆ (B, C)	99	27	47	○	○
19		" 5	M ₆ (B, C)	101	24	46	○	○
20		" 5	M ₆ (B, C)	109	21	47	○	○
21	比 較 例	製造法1	M ₆ C	90	30	51	×	×
22		" 1	M ₆ C	92	26	49	×	○
23		" 1	M ₆ C	56	45	68	×	×
24		" 1	M ₆ C	93	29	50	×	○
25		" 1	M ₆ C	69	28	52	×	×
26		" 1	M ₆ C	90	21	34	×	○
27		" 1	M ₆ C	93	20	30	×	○
28		" 1	M ₆ C	91	27	39	×	○

*) 耐動的応力腐食割れ性は破断時間と伸び・絞りのすべてが環境中/大気中の比が0.8 以上の場合○、そうでない場合×

耐水素割れ性は浸漬試験後の割れ有無にてそれぞれ○、×

【0063】次に、表1の合金No.1の組成の合金を製造法1にて製造した合金について熱処理温度と耐動的応力腐食割れ性との関係を図1にグラフで示す。図中、○は耐食性良好、●は不良を示す。同様にして、鍛造時断面減少率と耐動的応力腐食割れ性との関係を図2にグラフで示す。図中、○は耐食性良好、●は不良を示す。

【0064】さらに、合金No.1の高温延性について試験結果を図3にグラフで示す。この場合、1200℃×24hr、*

* 空冷後、各試験温度まで昇温し、5分間保持後、歪み速度1 (1/sec) にて引っ張り変形を加え、そのときの絞り値を求めて高温延性を評価した。合金No.1について製造法1で得られた析出物をまとめて示すと下掲の表4の通りである。

【0065】

【表4】

17

18

熱処理条件	析出物
1050℃×5h, WQ + 時効	M ₆ (B,C)
1050℃×5h, AC + 時効	M ₆ (B,C)
1050℃×5h, FQ + 時効	M ₆ (B,C) + NbC
1200℃×5h, FC + 時効	M ₆ (B,C)
1000℃×10min, WQ + 時効	M ₆ (B,C)

注: 時効: 700℃×8h → FC(50℃/h) → 620℃×8h、AC

【0066】次いで、図4は、No.5合金の製造法5による高速鍛造時の断面減少率、加熱温度と、得られる平均結晶粒径との関係を示すグラフである。図5は、No.6合金の製造法6における高速鍛造前の熱処理の条件と鍛造後に得られる平均結晶粒径との関係を示すグラフである。

【0067】図6は、M₆(B,C) による耐粒界腐食性の向上効果を示すグラフであり、図中、粒界腐食試験において腐食速度が20g/m²/h以上となる時効条件を示す。従来のM₆C型に比べM₆(B,C)型ではより長時間時効して初めて粒界腐食が生じることが分かる。

【0068】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、サワーガス(H₂S-CO₂-Cl⁻)環境、特に硫黄(S)が単体として混入した環境において良好な耐応力腐食割れ性および*

*耐水素割れ性を有する、油井用部材(特に抗口、抗底部材)に用いられる高耐食性Ni基合金が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図1】熱処理条件と耐動的応力腐食割れ性との関係を示すグラフである。

【図2】鍛造時断面減少率と耐動的応力腐食割れ性との関係を示すグラフである。

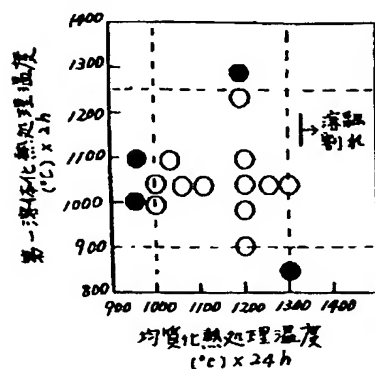
【図3】高温延性についての試験結果を示すグラフである。

【図4】加工熱処理条件と平均結晶粒径との関係を示すグラフである。

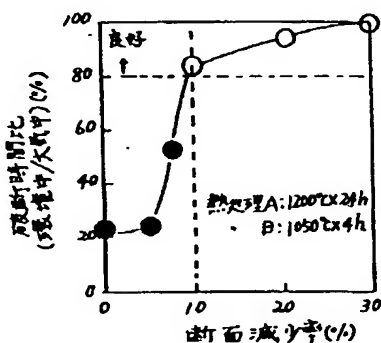
【図5】加工熱処理条件と平均結晶粒径との関係を示すグラフである。

【図6】M₆(B,C) による耐粒界腐食性の向上効果を示すグラフである。

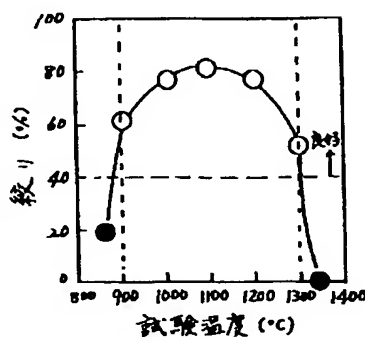
【図1】



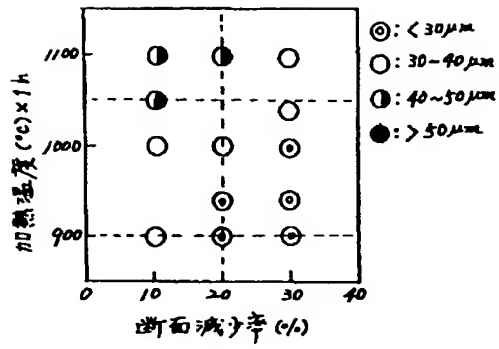
【図2】



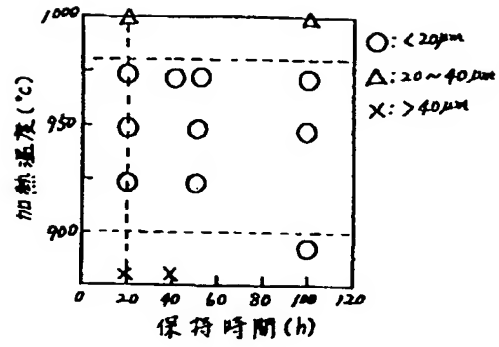
【図3】



【図4】



【図5】



【図6】

